

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-104631

(43)Date of publication of application : 27.04.1993

(51)Int.Cl.

B29C 61/08

B29C 47/20

B29C 55/22

C08K 7/16

C08L 67/03

// B29K 67:00

B29K105:02

B29L 23:22

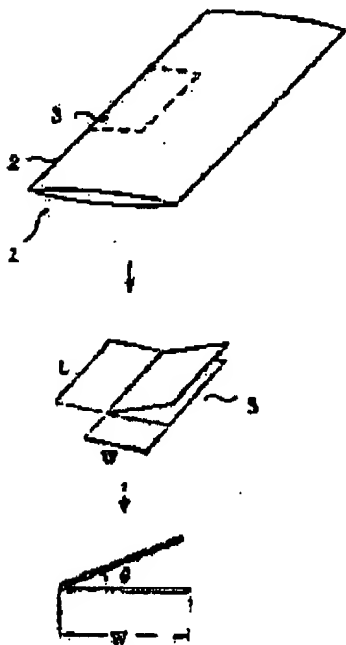
(21)Application number : 03-269344

(71)Applicant : MITSUBISHI PLASTICS IND LTD

(22)Date of filing : 17.10.1991

(72)Inventor : TANIGUCHI KAZUO

(54) HEAT-SHRINKABLE POLYESTER TUBE AND PRODUCTION THEREOF



(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a heat-shrinkable polyester tube improved in slip properties and opening properties.

CONSTITUTION: A non-stretched tube 1 composed of polyester containing 1-3wt.% of fine particles with a mean particle size of 0.1-3.5 μ m is stretched at least in the diameter direction thereof in a tubular form and the stretched tube 1 is flattened while a small amount of air is sent into the tube 1 to be taken up to form a heat-shrinkable polyester tube wherein the dynamic coefficient of friction of the inner surface thereof is 0.4 or less and the open angle of the fold part 2 of the half folded piece 3 cut out from the flattened tube is 5° or more. When this tube is cut into predetermined length by a cutter, the inner surfaces of the cut tube are not mutually bonded and

excellent opening properties are shown.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3145438

[Date of registration] 05.01.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

CLAIMS

[Claim 1] The heat shrink nature polyester tube characterized by the aperture include angle of the fold section of the rigging piece which became as a subject, folded the polyester which contained the particle with a mean particle diameter of 0.1-3.5 micrometers one to 3% of the weight from one fold of the tube in which the dynamic friction coefficient of an inner surface carried out flattening 0.4 or less, and cut it down in width of face of $W=100t$ and die length of $L=300t$ (t tube thickness : unit mm) be 5 degrees or more.

[Claim 2] The manufacture approach of the heat shrink nature polyester tube which extrudes the polyester which contained the particle of 0.1-3.5 micrometers of mean diameters one to 3% of the weight in the shape of a tube, uses it as a non-extended tube, and is characterized by carrying out flattening and rolling round the tube which carried out the tubular drawing and extended this non-extended tube in the direction of a path at least, sending a small amount of air into the interior.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of a heat shrink nature polyester tube with good slipping nature of an inside and opening nature, and a heat shrink nature polyester tube.

[0002]

[Description of the Prior Art] The conventional heat shrink nature polyester tube consists of polyester resin which is comparatively easy to crystallize, such as polyethylene terephthalate. The thing it was made to generate required contraction by extending for a high scale factor in the die-length direction and the direction of a path, And including the polyester copolymer which introduced an irregular radical which controls crystallization, by moreover extending to the direction subject of a path for a low scale factor comparatively, degree of crystallinity is stopped low and the large thing is developed for contraction of the direction of a path compared with the die-length direction.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Since the above-mentioned conventional polyester tube was inferior to the slipping nature of a tube inside when covering for an insulation on the external surface of the metal vessel of a dry cell, it had the problem that it was difficult to cover with high-speed automatic covering equipment. Moreover, when cutting a tube into predetermined die length, in the cut part, tube insides changed into the welding condition, they stuck, and there was a fault that opening became difficult.

[0004] In the tube which contains the aforementioned crystalline low polyester copolymer especially, since it seldom contracts in the die-length direction while contracting greatly in the direction of a path, when it heats, since contraction of the direction of a path is large, while good covering workmanship can be acquired, in respect of slipping nature and opening nature, it is inferior.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention may solve the above-mentioned technical problem, it excels in the slipping nature and opening nature of an inside. It is what uses as an offer plug the heat shrink nature polyester tube which can obtain a good contraction result. The summary It becomes considering the polyester which contained the particle with a mean particle diameter of 0.1-3.5 micrometers one to 3% of the weight as a subject. The dynamic friction coefficient of an inside breaks 0.4 or less from one fold of the tube which carried out flattening. Width of face of $W=100t$, The heat shrink nature polyester tube characterized by the aperture include angle of the fold section of the piece of rigging started in die length of $L=300t$ (t tube thickness : unit mm) being 5 degrees or more, And the polyester which contained the particle with a mean particle diameter of 0.1-3.5 micrometers one to 3% of the weight It is the manufacture approach of the heat shrink nature polyester tube which extrudes in the shape of a tube, considers as a non-extended tube, and is characterized by carrying out flattening and rolling round the tube which carried out tubular extension and extended this non-extended tube in the direction of

a path at least, sending a small amount of air into the interior.

[0006] This invention is explained in detail below. A dicarboxylic acid component with the polyester of this invention A terephthalic acid, oxalic acid, A malonic acid, a succinic acid, an adipic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, a phthalic acid, It consists of a kind of well-known dicarboxylic acid, such as isophthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, and diphenyl ether dicarboxylic acid, or two sorts or more. A diol component Moreover, ethylene glycol, propylene glycol, a trimethylene glycol, Although it is polyester resin which consists of one sort of a well-known diol component, or two sorts or more, such as tetramethylene glycol, hexamethylene glycol, a diethylene glycol, and a polyalkylene glycol Polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polyethylene -2, 6-naphthalate, and these copolymers are mainly suitable.

[0007] It is desirable to especially make polyethylene terephthalate into a subject a cheap point and a reinforcement-field. Moreover, since the degree of crystallinity of a tube becomes high only with polyethylene terephthalate and a contraction result tends to fall, it is desirable to use a polyester copolymer together. As a polyester copolymer, less than [of a dicarboxylic acid component / more than 70 mol %90 mol %] consists of a terephthalic acid, for example, less than [of isophthalic acid and/or a glycol component / more than 70 mol %90 mol %] consists [the remainder] of ethylene glycol, and there is polyester whose remainder is a diethylene glycol or a polyalkylene glycol.

[0008] When using copolymerized polyester, it is good to make the weight ratio of polyethylene terephthalate and copolymerized polyester about into 4:6 to 9:1. In the above-mentioned polyester resin, other polymers may be little-added, and you may mix, and additives, such as a stabilizer, a coloring agent, an antioxidant, and a defoaming agent, may be contained in it if needed.

[0009] Moreover, although particles, such as organic lubricant and inorganic lubricant, are made to contain in order to raise the slipping nature of a tube, and opening nature As a particle, a kaolin, clay, a calcium carbonate, a silica, terephthalic-acid calcium, Melting film production of polyester resin is faced. Well-known inactive external particles, such as an aluminum oxide, titanium oxide, calcium phosphate, and lithium fluoride; An insoluble high-melting organic compound, It can be the internal particle formed in the interior of a polymer at the time of polyester manufacture of the metallic-compounds catalyst (for example, an alkali metal compound, an alkaline-earth-metal compound) used at the time of crosslinked polymer; and polyester composition.

[0010] The tube of this invention requires that the dynamic friction coefficient of the inside of this tube should be 0.3 or less preferably 0.4 or less, in order to use it as for example, a contraction tube for dry cells. If a dynamic friction coefficient becomes larger than 0.4, in covering with the automatic covering machine of a dry cell, it is the process which carries out opening of the tube at the time of tube insertion in a dry cell, and the opening nature of a tube becomes a process trouble unsatisfactory and is unsuitable.

[0011] Moreover, when cutting a tube into predetermined die length by a rotary cutter etc., there is a phenomenon which a tube inside sticks in the cut section to influence the opening nature of a tube.

[0012] In order to satisfy above-mentioned slipping nature and opening nature, in this invention, the amount of the particle contained in a tube is preferably made into 1.3 - 2.5 % of the weight one to 3% of the weight, and 0.1-3.5 micrometers of 0.5-3.5-micrometer things are preferably used as mean particle diameter.

[0013] At less than 1 % of the weight, particle weight becomes inadequate for preventing the adhesion at the time of a cut, although coefficient of friction becomes low. Moreover, if 3 % of the weight is exceeded, a discharge from the eyes will adhere to a mouthpiece at the time of extrusion molding, entering a muscle will occur in a tube, and the problem that productivity falls will arise.

[0014] Moreover, it becomes [split-face extent on the front face of a tube becomes large too much, and / the leakage of tube internal pressure] large at the time of extension and is not desirable while spoiling the transparency of a tube, if the opening nature amelioration effectiveness of a mean diameter is small and it exceeds 3.5 micrometers in less than 0.1 micrometers. In addition, mean particle diameter made particle size in case an accumulation weight fraction becomes 50% mean particle diameter using the coal tar counter (Japanese science machine company make).

[0015] Furthermore, this invention tube has the description in the flattening extent. Although a tube is flatly folded up after manufacture and it is rolled round, as a result, a fold is formed in the both ends of a tube. However, flattening is carried out, a tube is rolled round so that insides may stick, but if a tube is cut in the condition, the problem of inside adhesion of the above will usually arise.

[0016] Then, it is made to have the inclination in which a tube carries out opening in the free condition in this invention by sending in a small amount of air in a tube, in case the cooled extension tube is folded up flatly, and changing flattening into the condition of having maintained a certain curvature so that chip box **** strong against a fold might not be attached.

[0017] That is, it is made for the aperture include angle theta of the fold section when starting the piece 3 of rigging with a chip box width of face [of $W=100t$] and a die length of $L=300t$ (t tube thickness : unit mm) to become 5 degrees or more from one fold 2 of the tube 1 which carried out flattening, as shown in drawing 1 explaining the measuring method of the aperture include angle in this invention.

[0018] In addition, also when the opening nature after a cut is not improved even if it makes it the aperture include angle theta become 5 degrees or more when not adding a particle as mentioned above, and opening even if it adds a particle, and not making an include angle theta into 5 degrees or more, the opening nature after a cut is not improved.

[0019]

.....

EXAMPLE

[Example] The dicarboxylic acid component was mixed at a rate (% of the weight) that the 78 mol % and 22 mol [of isophthalic acid] % and glycol component of terephthalic acids shows the copolymerized

polyester (a) of limiting viscosity 0.71 which consists of ethylene glycol, the polyethylene terephthalate (b) of the limiting viscosity 0.68 which contains the silica of 2.4 micrometers of mean diameters 3% of the weight, the polyethylene terephthalate (c) of limiting viscosity 0.60, and the polyethylene terephthalate (d) of the limiting viscosity 0.70 which contains the silica of 2.4 micrometers of mean diameters 5% of the weight in Table 1.

[0030] And the mixture was extruded in the shape of a tube after desiccation with the conventional method, and the non-extended tube with 0.16mm [in thickness] and an outer diameter of 6.6mm was obtained. This non-extended tube was blown under the temperature of 90 degrees C, air was blown between the low-speed nip roll and the high-speed nip roll, tubular extension was carried out 2.2 times in 1.2 times and the direction of a path in the die-length direction, and the extension tube with a flat width [of 23mm] and a thickness of 60 micrometers was obtained.

[0031] Succeedingly, between the high-speed nip roll and the flattening roll, it cooled, after annealing at the temperature of 70 degrees C, where air is enclosed in an extension tube, and flattening was carried out, and the tube was rolled round. At that time, the nip pressure of a flattening roll was adjusted, and it rolled round, sending in the air enclosed in the tube at the annealing process in a little flattening tube. Moreover, the tube which strengthened nip pressure of a flattening roll and manufactured it like usual was obtained for the comparison.

[0032] And the following property was measured and evaluated about each obtained tube.

(1) Dynamic friction coefficient JIS According to K-7125, the bottom test piece was set to 25mmx125mm, the top test piece was set to 15mmx120mm, the slider was made into the 50g thing which has 15mmx40mm presser-foot area, and it measured by pulling a top test piece.

(2) As it was the aperture include-angle above-mentioned, the piece of rigging whose chip box width of face W is 6mm and whose die-length L is 18mm was taken, and the aperture include angle was measured.

[0033] (3) When inserting a dry cell in a cut tube by dry-cell automatic packer SW-1 by the automaton fitness Japan self-**** machine company, what caused six or more poor insertion for what caused 1-5 poor insertion for the thing without a trouble among O and ten pieces among ** and ten pieces was made into x.

[0034] (4) Entering a muscle generated what can produce a productivity tube satisfactory in O, a discharge from the eyes, etc., and the case where x and it were slight was made into ** for the case where a tube appearance is reduced greatly. A result is shown in Table 2.

[0035]

[Table 1]

	A	B	C	D	E
a	85	30	20	10	20
b	15	35	50	90	0
c	0	35	30	0	0
d	0	0	0	0	80

[0036]

[Table 2]

組成	シリカ 含有量 (重量%)	動摩擦 係数	ニップ 圧	開き 角度 (°)	自動機 械適性	生産 性	総合 評価
A	0.45	0.50	大	0.4	×	○	×
			小	2.5	×	○	×
				5.6	×	○	×
B	1.05	0.34	大	0.6	×	○	×
			小	5.9	△	○	△
				7.2	△	○	△
C	1.5	0.29	大	0.8	×	○	×
			小	6.5	△	○	△
				9.6	○	○	○
D	2.7	0.24	大	0.8	×	△	×
			小	7.2	○	△	△
				10	○	△	△
E	4.0	0.20	大	1.2	×	×	×
			小	6.0	○	×	×
				12	○	×	×

[0037] An aperture include angle is large, the tube rolled round while adding in the range which specifies a particle by this invention and sending in a small amount of air on the occasion of flattening so that the result shown in Table 2 might show has low coefficient of friction, and the productivity of a tube is [it excels in automaton fitness and] also good (comprehensive evaluation O or **).

D₁

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-104631

(43)公開日 平成5年(1993)4月27日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 2 9 C 61/08		7258-4F		
47/20		7717-4F		
55/22		7258-4F		
C 0 8 K 7/16				
C 0 8 L 67/03	K K F	8933-4J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-269344

(22)出願日 平成3年(1991)10月17日

(71)出願人 000006172

三菱樹脂株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 谷口 一男

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂

株式会社長浜工場内

(74)代理人 弁理士 近藤 久美

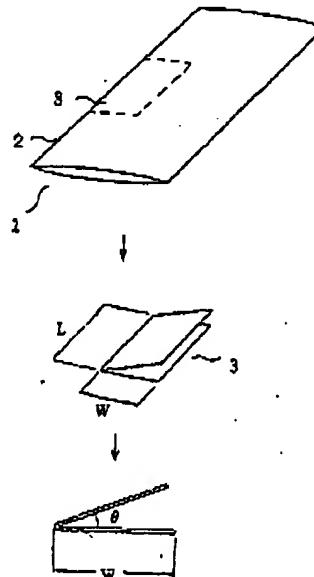
(54)【発明の名称】 熱収縮性ポリエステルチューブおよび熱収縮性ポリエステルチューブの製造方法

(57)【要約】

【目的】 滑り性、開口性のよい熱収縮性ポリエステルチューブを得る。

【構成】 平均粒径0.1~3.5μmの微粒子を1~3重量%含有したポリエステルの未延伸チューブを少なくとも径方向にチューブラー延伸し、延伸したチューブを内部に少量の空気を送り込みながら偏平化して巻き取ることにより、内面の動摩擦係数が0.4以下、偏平化したチューブから切り出した半折片の折り目部の開き角度が5°以上の熱収縮性ポリエステルチューブとする。

【効果】 チューブをカットにより所定長さにカットしたときに、チューブの内面向士が密着せず、良好な開口性を示す。



(2)

特開平5-104631

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径0.1～3.5 μ mの微粒子を1～3重量%含有したポリエステルを主体としてなり、内面の動摩擦係数が0.4以下、偏平化したチューブの一方の折り目から折り幅 $W=100t$ 、長さ $L=300t$ （ t はチューブ厚さ：単位mm）に切り出した半折片の折り目部の開き角度が5°以上であることを特徴とする熱収縮性ポリエステルチューブ。

【請求項2】 平均粒径0.1～3.5 μ mの微粒子を1～3重量%含有したポリエステルのチューブ状に押し出して未延伸チューブとし、該未延伸チューブを少なくとも径方向にチューブラー延伸し、延伸したチューブを内部に少量の空気を送り込みながら偏平化して巻き取ることを特徴とする熱収縮性ポリエステルチューブの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、内面の滑り性、開口性が良好な熱収縮性ポリエステルチューブおよび熱収縮性ポリエステルチューブの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来の熱収縮性ポリエステルチューブは、ポリエチレンテレフタレートなどの比較的結晶化しやすいポリエステル樹脂からなり、長さ方向、径方向に高倍率に延伸することにより必要な収縮率を発生するようにしたもの、および、結晶化を抑制するような不規則な構造を導入したポリエステル共重合体を含み、比較的低位率でしかも径方向主体に延伸することにより、結晶化度が低く抑えられ、径方向の収縮率が長さ方向に比べ大きいものが開発されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記従来のポリエステルチューブは、例えば乾電池の金属容器の外面に絶縁のために被覆する場合、チューブ内面の滑り性に劣っているため、高速の自動被覆装置により被覆することが困難であるという問題があった。また、チューブを所定長さにカットする際、カットした部分でチューブ内面同士が融着状態になって密着し、開口が困難になるという欠点があった。

【0004】特に前記の結晶性の低いポリエステル共重合体を含むチューブにおいては、径方向の収縮率が大きいので加熱したときに径方向に大きく収縮するとともに長さ方向にはあまり収縮しないので良好な被覆仕上がりを得られる半面、滑り性、開口性の点では劣っている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するため、内面の滑り性および開口性に優れ、良好な収縮仕上がりを得ることができる熱収縮性ポリエステルチューブを提供せんとするものであって、その要旨は、平均粒径0.1～3.5 μ mの微粒子を1～3重量%含

2

有したポリエステルの主体としてなり、内面の動摩擦係数が0.4以下、偏平化したチューブの一方の折り目から折り幅 $W=100t$ 、長さ $L=300t$ （ t はチューブ厚さ：単位mm）に切り出した半折片の折り目部の開き角度が5°以上であることを特徴とする熱収縮性ポリエステルチューブ、および、平均粒径0.1～3.5 μ mの微粒子を1～3重量%含有したポリエステルのチューブ状に押し出して未延伸チューブとし、該未延伸チューブを少なくとも径方向にチューブラー延伸し、延伸したチューブを内部に少量の空気を送り込みながら偏平化して巻き取ることを特徴とする熱収縮性ポリエステルチューブの製造方法である。

【0006】以下本発明を詳しく説明する。本発明のポリエステルとは、ジカルボン酸成分がテレフタル酸、シユウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸など公知のジカルボン酸の一種もしくは2種以上からなり、またジオール成分がエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリアルキレングリコールなど公知のジオール成分の1種または2種以上からなるポリエステル樹脂であるが、主としてポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートおよびこれらの共重合体が好適である。

【0007】とりわけ、安価な点および強度的な面でポリエチレンテレフタレートを主体とするのが好ましい。また、ポリエチレンテレフタレートのみではチューブの結晶化度が高くなり、収縮仕上がり低下しやすいので、ポリエステル共重合体を併用するのが好ましい。ポリエステル共重合体としては、例えばジカルボン酸成分の70モル%以上90モル%以下がテレフタル酸からなり残部がイソフタル酸、および/または、グリコール成分の70モル%以上90モル%以下がエチレングリコールからなり残部がジエチレングリコールあるいはポリアルキレングリコールであるポリエステルがある。

【0008】共重合ポリエステルの用いる場合には、ポリエチレンテレフタレートと共重合ポリエステルの重量比を4：6～9：1程度とするのが良い。上記ポリエステル樹脂には、他のポリマを少量添加、混合してもよく、また必要に応じ、安定剤、着色剤、酸化防止剤、消泡剤などの添加剤を含有するものであってもよい。

【0009】またチューブの滑り性、開口性を向上させるため、有機滑剤、無機滑剤などの微粒子を含有させるが、微粒子としては、カオリン、クレイ、炭酸カルシウム、シリカ、テレフタル酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、リン酸カルシウム、フッ化リチウムなどの公知の不活性外部粒子；ポリエステルの溶融製膜に際して不溶な高融点有機化合物、架橋ポリマ；およ

(3)

特開平5-104631

3

びポリエステル合成時に使用する金属化合物触媒（例えばアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物）などによってポリエステル製造時にポリマ内部に形成される内部粒子であることができる。

【0010】本発明のチューブは、例えば乾電池用収縮チューブとして使用するためには、該チューブの内面の動摩擦係数が0.4以下、好ましくは0.3以下であることが必要である。動摩擦係数が0.4より大きくなると、乾電池の自動被覆機での被覆において、乾電池へのチューブ挿入時にチューブを開閉する工程で、チューブの開閉性が思わしくなく、工程トラブルとなり不適である。

【0011】また、チューブの開閉性に影響するものとして、チューブをロータリカットなどで所定長さにカットするときにカット部においてチューブ内面が密着する現象がある。

【0012】上記の滑り性および開閉性を満足させるため、本発明においては、チューブ中に含まれる粒子の量を1〜3重量%、好ましくは1.3〜2.5重量%とし、平均粒径としては0.1〜3.5 μ m、好ましくは0.5〜3.5 μ mのものを使用する。

【0013】粒子量が1重量%未満では摩擦係数は低くなるものの、カット時の密着を防止するには不十分となる。また3重量%を超えると、押出成形時に口金に目やにが付着してチューブに陥入りが発生し、生産性が低下するという問題が生じる。

【0014】また平均粒径が0.1 μ m未満では開閉性改良効果が小さく、3.5 μ mを超えるとチューブの透明性を損なうと共に、チューブ表面の粗面程度が大きくなり過ぎて延伸時にチューブ内圧の漏れが大きくなって好ましくない。なお、平均粒径は、コールタカウンタ（日本科学器械社製）を用い、累積重量分率が50%になるときの粒径を平均粒径とした。

【0015】さらに本発明チューブはその偏平化程度に特徴がある。チューブは製造後偏平に折り込まれて巻き取られるが、その結果チューブの両端には折り目が形成される。ところが通常チューブは内面同士が密着するように偏平化されて巻き取られるが、その状態でチューブをカットすると前記の内面密着の問題が生じる。

【0016】そこで本発明では、冷却された延伸チューブを偏平に折り込む際にチューブ内に少量の空気を送り込むなどして、折り目に強い折りぐせが付かないようにある曲率を保った状態に偏平化することにより、自由状態でチューブが開閉する傾向を有するようになる。

【0017】すなわち、本発明における開き角度の測定法を説明する図1に示すように、偏平化したチューブ1の一方の折り目2から、折り幅 $W=100t$ 、長さ $L=300t$ （ t はチューブ厚さ：単位mm）の半折片3を切り出したときの折り目部の開き角度 θ が5°以上となるようにする。

4

【0018】なお、前記のように粒子を添加しない場合には、開き角度 θ が5°以上になるようにしてもカット後の開閉性は改良されず、また粒子を添加しても開き角度 θ を5°以上としない場合にも、カット後の開閉性は改良されない。

【0019】また本発明チューブは、長尺のチューブをカットして開口し、被包装物を挿入する用途に好適に用いることができるが、例えば乾電池用収縮チューブとして使用するためには、100℃熱水中10秒での収縮率が長さ方向で40%以下、好ましくは30%以下、径方向で40%以上、好ましくは45%以上とするのが好ましい。径方向の収縮率が40%以上でないと、乾電池用として用いた場合、端部が密着せず、立ち上がった状態となり不適である。

【0020】また径方向の収縮率が40%以上でも、長さ方向の収縮率が40%を超えるものでは、乾電池用の自動被覆機で被覆した時、被覆位置がずれてしまったり、さらにはカット長さを長くしなければならず、コストアップにつながり好ましくない。

【0021】また製造工程の上では、長さ方向の収縮率が5%以上、さらには10%以上が好ましく、径方向の収縮率が75%以下、さらには70%以下が実用的に効率よく製造でき好ましい。

【0022】次に具体的に本発明のチューブの製造方法を示す。滑り剤として無機粒子などを適量含有したポリエステルを乾燥した後、チューブ状に押出して未延伸チューブを得る。次いで、該未延伸チューブを少なくとも径方向、好ましくは長さ方向および径方向にチューブラー延伸する。

【0023】その際、延伸倍率は、チューブの用途に応じた収縮率が得られるように調整するが、例えば乾電池の金属容器の絶縁被覆用には、長さ方向に1〜1.7倍、好ましくは1〜1.4倍とし、半径方向には1.7〜4倍、好ましくは1.8〜3.5倍とする。延伸温度は、厚さむらが悪化しないかぎり低温のほうが良く、通常、72〜98℃ぐらいの範囲から選ぶのが良い。

【0024】延伸方法としては、通常採られているチューブラー延伸で良く、こうして得られた延伸チューブを巻き取り、製品とすることができる。そして巻き取りに際しては、チューブの延伸あるいはその後のアニール工程でチューブ内に封入されている空気を少量ずつ漏らしながら偏平化して巻き取る。

【0025】偏平化するチューブ内に少量の空気を送り込む方法としては、チューブを偏平化するロールのニップ程度を弱くして、前工程からの空気をチューブ内に流入させるなどの方法がある。

【0026】これにより、偏平化チューブの折り目に鋭角的な折りぐせがつかず、また内面間に薄い空気の層が形成されるとともに微粒子による突起によりチューブ内面同士の接触面積が減少して、カット後の開閉性を改良

(4)

特開平5-104631

5

するものと推定される。

【0027】上記のようにして得られるチューブの厚さは特に限定されないが、乾電池用の収縮チューブとしては、通常30～150 μ m、好ましくは50～100 μ mである。

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、ポリエステルに含有された微粒子による凹凸と、特定の偏平化程度により、内面の滑り性、開口性に優れた熱収縮性ポリエステルチューブを得ることができ、良好な収縮仕上りを得るために

【0029】

【実施例】ジカルボン酸成分がテレフタル酸78モル%、イソフタル酸22モル%、グリコール成分がエチレングリコールよりなる極限粘度0.71の共重合ポリエステル(a)、平均粒径2.4 μ mのシリカを3重量%含有する極限粘度0.68のポリエチレンテレフタレート(b)、極限粘度0.60のポリエチレンテレフタレート(c)、および平均粒径2.4 μ mのシリカを5重量%含有する極限粘度0.70のポリエチレンテレフタレート(d)を表1に示す割合(重量%)で混合した。

【0030】そしてその混合物を常法により乾燥後、チューブ状に押出して、厚さ0.16mm、外径6.6mmの未延伸チューブを得た。この未延伸チューブを90℃の温度下で、低速ニップロールと高速ニップロールとの間で空気を吹き込んで、長さ方向に1.2倍、径方向に2.2倍チューブラー延伸し、折径23mm、厚さ60 μ mの延伸チューブを得た。

【0031】引き続き高速ニップロールと偏平化ロールとの間で、延伸チューブ内に空気を封入した状態で温度70℃でアニールした後冷却し、偏平化してチューブを巻き取った。その際、偏平化ロールのニップ圧を調整し、アニール工程でチューブ内に封入した空気を少量偏平化チューブ内に送り込みながら巻き取りを行った。ま

6

た比較のため、偏平化ロールのニップ圧を通常のように強くして製造したチューブを得た。

【0032】そして得られた各チューブについて、次の特性を測定、評価した。

(1) 動摩擦係数

JIS K-7125に準じ、下側試験片を25mm×125mm、上側試験片を15mm×120mmとし、滑り片を15mm×40mmの押さえ面積を有する50gのものとし、上側試験片を引っ張ることにより測定した。

(2) 開き角度

前述のようにして、折り幅Wが6mm、長さLが18mmの半折片を採り、開き角度を測定した。

【0033】(3) 自動機械適性

日本自働機社製の乾電池自動包装機SW-1により、カットチューブに乾電池を挿入する時に、トラブルのないものを○、10個中1～5個の挿入不良を起こしたものを△、10個中6個以上の挿入不良を起こしたものを×とした。

【0034】(4) 生産性

チューブを問題なく生産できるものを○、目やになどで筋入りが発生し、チューブ外観を大きく低下させた場合を×、それが軽微な場合を△とした。結果を表2に示す。

【0035】

【表1】

	A	B	C	D	E
a	85	30	20	10	20
b	15	35	50	90	0
c	0	35	30	0	0
d	0	0	0	0	80

【0036】

【表2】

(5)

特開平5-104631

7

8

組成	シリカ 含有量 (重量%)	動摩擦 係数	ニップ 圧	開き 角度 (°)	自動機 械適性	生産 性	総合 評価
A	0.45	0.50	大	0.4	×	○	×
			小	2.5	×	○	×
				5.6	×	○	×
B	1.05	0.34	大	0.6	×	○	×
			小	5.9	△	○	△
				7.2	△	○	△
C	1.5	0.29	大	0.8	×	○	×
			小	6.5	△	○	△
				9.6	○	○	○
D	2.7	0.24	大	0.8	×	△	×
			小	7.2	○	△	△
				10	○	△	△
E	4.0	0.20	大	1.2	×	×	×
			小	6.0	○	×	×
				12	○	×	×

【0037】表2に示す結果から分かるように、微粒子を本発明で規定する範囲で添加し、偏平化の際に少量の空気を送り込みながら巻き取ったチューブは、摩擦係数が低く、開き角度が大きくて自動機械適性に優れ、またチューブの生産性もよい（総合評価○または△）。

【図面の簡単な説明】

*【図1】開き角度の測定法を説明する図。

30 【符号の説明】

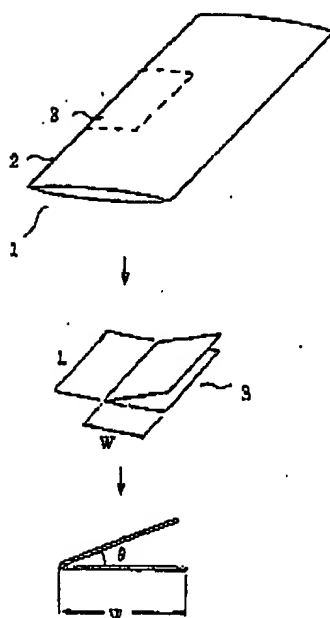
- 1 チューブ
- 2 折り目
- 3 半折片

*

(6)

特開平5-104631

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵
 // B29K 67:00
 105:02
 B29L 23:22

識別記号

庁内整理番号

P I

技術表示箇所

4F
 4F
 4F